

СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛКИНОЛОВ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т.Е. Худякова, Л.Ж. Никошвили, Л. Киви-Минскер

В настоящее время одними из интереснейших каталитических процессов с теоретической и практической точки зрения являются реакции селективного каталитического гидрирования тройной $-C\equiv C-$ связи алкинолов до соответствующих олефиновых спиртов. Так, гидрирование тройной связи 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) до 2-метил-3-бутен-2-ола (МБЕ) является важнейшей стадией получения душистых веществ (например, линалоола), а также изофитола (ИФ) и синтетических жирорастворимых витаминов А, Е и К (рисунок). Основным побочным продуктом гидрирования МБИ является 2-метил-3-бутан [1].

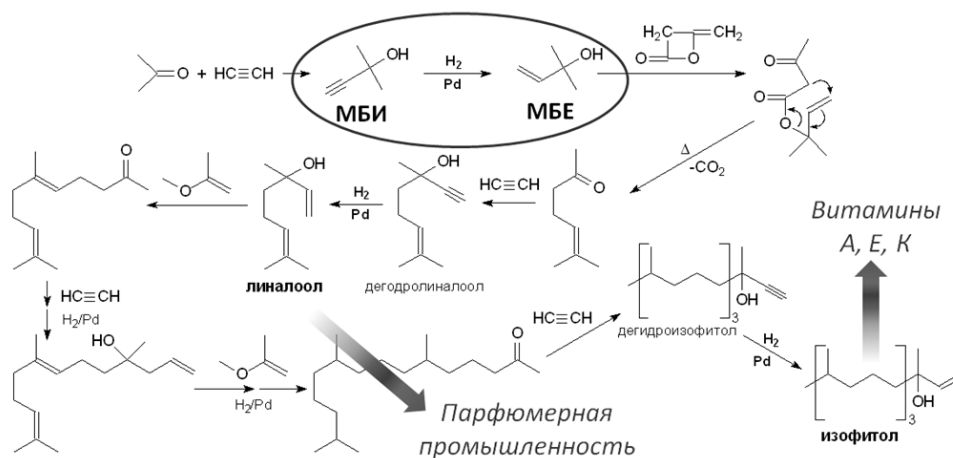


Схема селективного каталитического гидрирования

тройной связи ацетиленовых спиртов

При этом актуальным является создание новых эффективных и экономически выгодных процессов получения синтетических терпеноидов и жирорастворимых витаминов, для чего следует повышать выход и селективность по основному продукту (алкенолу), то есть избегать перегидрирования ацетиленовых спиртов.

Наиболее часто реакцию каталитического гидрирования тройной углерод-углеродной связи проводят при атмосферном давлении молекулярного водорода с использованием модифицированных Pd и Ni, нанесенных на неорганические носители (оксиды и соли металлов).

Исторически первым промышленным катализатором селективного гидрирования ацетиленовых спиртов является катализатор Линдляра (Pd/CaCO₃), модифицированный ацетатом свинца и хинолином, который обеспечивает селективность 95 % при 100 % конверсии [2, 3]. Однако, модифицированные катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Ru и т. д.) являются дорогостоящими и токсичными. В связи с этим предпринимаются попытки использования катализаторов на основе Fe, Co, Ni, Ce и др.

На сегодняшний день каталитическое гидрирование с переносом водорода представляет собой альтернативу гидрированию молекулярным водородом. Гидрирование с переносом водорода в промышленности отвечает технике безопасности и является простым в применении, поскольку не предполагает необходимости использования взрывоопасных газов. В данном методе гидрирования в качестве доноров водорода могут применяться такие соединения, как гидразин (N₂H₄) [4, 5], муравьиная кислота [6], спирты (например, изопропанол (CH₃CH(OH)CH₃)) [7], боргидрид натрия (NaBH₄) и др. [8]. Перечисленные соединения содержат активные атомы водорода и атомы-доноры электронов, а также являются недорогими и простыми в применении. Гидразин служит идеальным источником водорода, поскольку единственными побочными продуктами являются газообразный N₂ и вода. В таблице представлены сводные данные по каталитическому гидрированию с переносом водорода с использованием различных субстратов.

Сводные данные каталитического гидрирования

Функцио- нальная группа	Катализатор	Условия реакции	Донор водо- рода	Выход продукта, %	Ссылки
-NO ₂	6,7%-Fe/C	60 °C, 0,1 МПа Н ₂ , растворитель – этанол	N ₂ H ₄	84,5	[5]
	5,3%-Co/C			94,4	
	Ag@Ni	80 °C, 2 ч, атмосферное давление	изо- про- панол	96,0	[7]
	10%-Co@C-N	100 °C, 50 ч, атмосферное давление N ₂		> 98,0	[10]
-C=O		100 °C, 24 ч, атмосферное давление N ₂			
	Ag@Ni	80 °C, 2 ч, атмосферное давление		94,0	[7]
-C≡N	10%-Co@C-N	100 °C, 40 ч, атмосферное давление N ₂			> 89,0
-C≡C-	C/леги- рованный	100 °C, 20 мин, 0,2 МПа N ₂	N ₂ H ₄	3,9	[9]

	азотом				
	5%-Co/MN100	60 °С, 2 ч, атмосферное давление N ₂ , растворитель – этанол		13,0	В данной работе

Важным является вопрос выбора растворителя. Чаще всего в качестве растворителей используют спирты, например, этанол или изопропанол. В некоторых случаях с целью увеличения полярности растворителя в реакцию добавляют небольшое количество воды. В работе [5] было исследовано каталитическое гидрирование μ -нитростирола, содержащего легко восстанавливаемую виниловую группу, в мягких условиях (60 °С, давление 0,1 МПа). Было обнаружено, что наиболее высокая каталитическая активность достигается при проведении реакции в этаноле (выход целевого продукта составлял практически 100 %).

Учеными S.-I. Fujita, S. Asano и M. Arai [9] было показано, что при гидрировании фенилацетилена с использованием в качестве донора водорода гидразина в отсутствие N-легированного катализатора на активном углероде селективность по целевому продукту составляла 84 %, тогда как в присутствии катализатора селективность увеличивалась до 87 %.

J. Long и др. [10] было осуществлено гидрирование ненасыщенной связи в изопропанол с использованием катализатора на основе Co. Было выявлено, что количество спирта влияет на селективность и активность катализатора, т. е. отклонение концентрации изопропанола от оптимальной, как в большую, так и в меньшую сторону, приводит к падению селективности. Реакция также протекала хорошо при низкой загрузке катализатора, давая конверсию 72 % и селективность 98 %.

В рамках данной работы были проведены поисковые эксперименты с использованием Co-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола марки MN100 (см. таблицу) в реакции каталитического гидрирования МБИ с переносом водорода. В качестве донора водорода применялся гидразин, реакция проводилась при температуре 60 °С и атмосферном давлении N₂ с использованием этанола в качестве растворителя. На основании полученных данных можно сделать вывод, что тройная связь гидрируется гораздо сложнее связей других типов: выход МБЕ составляет 13 %, что, тем не менее, выше показателей, полученных другими группами исследователей (3,9 % в гидрировании фенилацетилена [9]). Таким образом, поиск оптимальных условий и катализаторов для проведения гидрирования МБИ с переносом водорода остается актуальным.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 15-19-20023).

Библиографический список

1. Bonrath, W. Catalysis in the industrial preparation of vitamins and nutraceuticals / W. Bonrath, M. Eggersdorfer, T. Netscher // Catal. Today. 2007. V. 121. P. 45–57.
2. Hydrodechlorination of 3-chloropyridine and chlorobenzene in methanol solution over alkali-modified zirconia-supported palladium catalysts / J.M. Moreno, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano // Appl. Catal. B: Environmental. 2005. V. 59. P. 275–283.

3. BASF NanoSelect™ technology: innovative supported Pd- and Pt-based catalysts for selective hydrogenation reactions / P.T. Witte, P.H. Berben, S. Boland, E.H. Boymans, D. Vogt, J.W. Geu, J.G. Donkervoort // *Top. Catal.* 2012. V. 55. P. 505–511.
4. Gkizis, P.L. Catalytic Activation of Hydrazine Hydrate by Gold Nanoparticles: Chemoselective Reduction of Nitro Compounds into Amines / P.L. Gkizis, M. Stratakis, I.N. Lykakis // *Catal. Commun.* 2013. V. 36. P. 48–51.
5. Highly dispersed cobalt oxides nanoparticles on activated carbon fibres as efficient structured catalysts for the transfer hydrogenation of m-nitrostyrene / O. Beswick, A. Parastaeva, I. Yuranov, T. LaGrange, P.J. Dyson, L. Kiwi-Minsker // *Catal. Today*. 2017. V. 279, Part 1. P. 29–35.
6. Catalytic hydrogenation of condensation product of furfural with cyclopentanone using molecular hydrogen and formic acid as hydrogen donor / K. Fulajtarova, M. Hronec, T. Liptaj, N. Pronayova, T. Sotak // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. P. 1–6.
7. First application of core-shell Ag@Ni magnetic nanocatalyst for transfer hydrogenation reactions of aromatic nitro and carbonyl compounds / M.B. Gawande, H. Guo, A.K. Rathi, P.S. Branco, Y. Chen, R.S. Varmad, D-L. Peng // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 1050–1054.
8. Wang, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation / D. Wang, D. Astruc // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 6621–6686.
9. Fujita, S.-I. Nitrobenzene-assisted reduction of phenylacetylene with hydrazine over nitrogen-doped metal-free activated carbon catalyst: Significance of interactions among substrates and catalyst / S.-I. Fujita, S. Asano, M. Arai // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 423. P. 181–184.
10. Long, J. Transfer Hydrogenation of Unsaturated Bonds in the Absence of Base Additives Catalyzed by a Cobalt-Based Heterogeneous Catalyst / J. Long, Y. Zhou, Y. Li // *Chem. Comm.* 2014. P. 1–4.